

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1997年 1月14日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9年特許願第004349号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社日立製作所

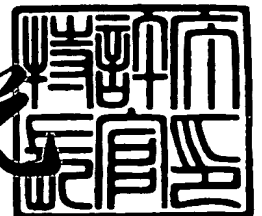


Ser. 09/005,006  
Fay Sharpe Beall  
703 684-1120  
Dkt ASA-695

1998年 1月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3113764

【書類名】 特許願

【整理番号】 1196034971

【提出日】 平成 9年 1月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/36

【発明の名称】 フッ素化合物含有ガスの処理方法

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

    【氏名】 菅野 周一

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

    【氏名】 荒戸 利昭

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

    【氏名】 池田 伸三

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

    【氏名】 安田 健

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

    【氏名】 山下 寿生

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 小豆畑 茂

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立工場内

【氏名】 玉田 慎

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【郵便番号】 101

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代表者】 金井 務

【代理人】

【識別番号】 100068504

【郵便番号】 100

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003094

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素化合物含有ガスの処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を含む触媒と約400～800℃の温度で、有効量の水蒸気の存在下で接触させて、前記ガス流中のFをHFに転化する工程を含んでなることを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において、前記フッ素化合物含有ガスが、炭素を2つ以上含むCとFとの化合物、もしくはNとFとの化合物であることを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項3】

請求項1記載の方法において、前記触媒が、さらにSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Niのうちの少なくとも一成分を含むことを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項4】

炭素を2つ以上含むCとFとの化合物、もしくはNとFとの化合物を少なくとも一方を含むガス流を処理する触媒であって、アルミナとチタニアを含み、アルミナが75wt%以上98wt%以下、チタニアが25wt%以下2wt%以上であることを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項5】

請求項4記載の触媒において、さらにSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bのうちの少なくとも一成分を含むことを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項6】

請求項5記載の触媒において、Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bの酸化物を、アルミナ-チタニア触媒主量に対し、0.1wt%

～10wt%で含むことを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $C_2F_6$ などのフッ素化合物含有ガスを低温で効率良く分解する分解処理方法及び触媒材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

$C_2F_6$ などのフッ素化合物ガスは、半導体エッチング材料、半導体洗浄用などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こす温暖化物質であることがわかってきた。今後、これらの化合物の使用後の処理に対して、厳しい規制が行われると予想される。

【0003】

ところで、 $C_2F_6$ などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含有している。フッ素はすべての元素の中で最も電気陰性度が大きく、化学的に非常に安定な物質を形成する。特に $C_2F_6$ などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、分解するには高温が必要であり、大量のエネルギーを消費する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きく、適切な分解処理方法がないのが現状である。

【0004】

分解処理方法として、現在、提案されつつあるのは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、大量の燃料を使用するためエネルギー効率が低く、また、燃焼に伴って生成する1000℃以上のハロゲン化合物による炉壁の損傷の問題もある。従って、より低温で分解できる技術が必要である。

【0005】

触媒については、これまでに、 $TiO_2-WO_3$ 触媒が有機ハロゲン化合物の分解用触媒として、特公平6-59388号公報に報告されている。この触媒は $TiO_2$ の0.1～20wt%のWを含む触媒(原子比にすると、Tiが92%以上99.96%以下、Wが8%以下0.04%以上)であり、ppmオーダーの $CCl_4$

を処理するのに375℃で分解率99%を1500時間保持していた。有機ハロゲン化合物中で触媒毒としての影響はC1だけでなく、むしろFの方が大きい。該公報では、炭素数1の有機ハロゲン化合物、すなわち $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{ClF}_5$ 等が分解できるとしているが、フッ素化合物に関する分解結果の実施例はない。また、炭素数1の有機ハロゲン化合物の分解に比べ、一般に炭素数2の有機ハロゲン化合物は分解しにくい。別の例としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-WO}_3$ 触媒がフッ素化合物ガスの分解触媒として、特開平7-80303号公報に報告されている。この触媒は、フロン類を燃焼分解する触媒であり、フロン-115 ( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ) を処理するのに600℃で燃焼分解反応を行い、分解率98%を10時間保持していた。この方法は燃焼助剤として、n-ブタン等の炭化水素を添加するため、処理コストが大きくなる。また、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等の炭素とフッ素のみの化合物の分解は、フロン-115に比べ、さらに難しいが、これらの物質に関する分解結果の実施例はない。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、炭素を2つ以上含み、フッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガスを低温で効率よく分解処理する方法及び触媒を提供するものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、フッ素化合物含有ガスを低温でかつ高効率で分解が可能で、しかも分解生成物として遊離されるフッ化水素による装置の腐食が生じにくい分解処理方法の検討を詳細に進めた結果、本発明に至った。

## 【0008】

即ち、炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、特定のフッ素化合物分解触媒と、約400～約800℃の温度で、有効量の水蒸気の存在下で接触させることにより、ガス流中のフッ素をHFに転化できることを見出した。分解触媒としては、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を

含む触媒を用いることができる。

【0009】

フッ素化合物としては、 $C_2F_6$ などのように炭素数が2以上のCとFとの化合物、 $NF_3$ などのNとFとの化合物などがある。

【0010】

さらに、触媒にSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Niのうちの少なくとも一成分を添加すると、フッ素化合物含有ガスをより高い活性で分解できることを見出した。これらの触媒はアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、そしてSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bのうちの少なくとも一成分の酸化物を混合物、あるいは複合酸化物の形態で含有している。特にアルミナとチタニアを含む触媒では、アルミナが75wt%以上98wt%以下、チタニアが25%以下2wt%以上である場合に効果が大きい。また、Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bの酸化物を触媒主量に対して0.1~10wt%で含む場合に効果が大きい。

【0011】

フッ素化合物含有ガスの分解触媒の開発のため種々検討した結果、触媒の性質として、フッ素と適度な強さの結合を形成する金属成分を含有する必要があることを見出した。特に、炭素とフッ素とからなる化合物の場合、分子自体が安定であるため、フッ化物生成エンタルピーが大きい金属成分を含有する触媒が高分解活性を示すことを見出した。あまり安定な結合を形成してしまうと触媒上からフッ素化合物が離れないため、活性が徐々に低下する。一方で結合力が弱すぎると十分な分解率が得られない。本発明の対象ガスである $C_2F_6$ などは、分子内力が強く、反応性の乏しい物質である。これらのガスを燃焼させる場合、1500~2000℃の温度が必要と言われている。我々は、本対象ガスは、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアを単独で触媒として用いても分解できることを見出したが、より高い分解率を得る触媒としては、アルミナとチタニアを含んでなる触媒が好ましいことを見出した。アルミナはフッ素化合物を触媒上に引き付ける働きをし、チタニアは触媒上のフッ素化合物を引き離す働きをすると思われる。

【0012】

Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Niの酸化物は、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアとの協奏効果を発現させると思われる。また、触媒中のチタニアの安定化に寄与していると考えられる。

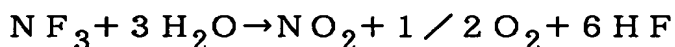
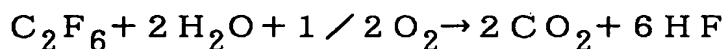
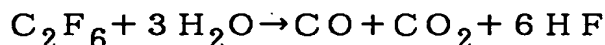
【0013】

本発明のフッ素化合物含有ガスの分解処理方法では、 $C_2F_6$ などのフッ素化合物を、不活性ガスで希釈してもよいことを見出した。フッ素化合物の濃度を希釈することで、触媒に対する負荷が小さくなり、分解活性を長時間維持することができる。希釈ガスとしては、Ar,  $N_2$ , Heなどの不活性ガスを用いることができる。

【0014】

本発明の対象とするフッ素含有化合物は $C_2F_6$ ,  $NF_3$ などのPFC (perfluorocompound) あるいはFFC (fully fluorocompound) と呼ばれるもので、代表的な反応としては次のようなものがある。

【0015】



これらのフッ素化合物は、処理するガス中に水素原子をフッ素化合物中のF数と少なくとも同等になるよう添加することが望ましい。このことにより、化合物中のFはHFになり、分解生成物中のFは後処理しやすいハロゲン化水素の形態となる。このときの水素源としては、水蒸気のほかに、水素、炭化水素などを用いることができるが、炭化水素を用いた場合、炭化水素が触媒上で燃焼し、供給する熱エネルギーを小さくすることができる。

【0016】

また、反応ガス中に酸素などの酸化ガスを含むことで、COの酸化反応も同時に起こらせることができる。COの酸化反応が不完全な場合は、分解生成ガス中のHFを除去した後、CO酸化触媒に接触させてCOを $CO_2$ に転換させることもできる。



【0017】

本発明の触媒を用いれば、 $C_2Cl_3F_3$ 、 $C_2Cl_2F_4$ 、 $C_2ClF_5$ などのフロン類、 $HFC134a$ などの代替フロン類、また、 $SF_6$ 等の化合物も分解できる。また、 $CCl_3F$ 、 $CCl_2F_2$ などの物質も十分分解できる。なお、塩素化合物を処理した場合の化合物中のClは、HClに転化される。

【0018】

本発明で用いられる反応温度は、約400～約800℃が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食速度が急激に大きくなる。逆に、これ以下の温度では、分解率が低い。

また、生成したHFを中和除去する工程としては、アルカリ溶液をスプレーして洗浄するものが効率が高く、結晶析出などによる配管の閉塞が起こりにくいので好ましい。アルカリ溶液中に分解生成ガスをバブリングする方法あるいは充填塔を用いて洗浄する方法でもよい。

【0019】

本発明の触媒を調製するためのAl原料としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナと $\delta$ -アルミナの混合物などを使用することができる。特にペーマイトなどをAl原料として用い、最終的な焼成により酸化物を形成するのも好ましい方法である。

【0020】

本発明の触媒を調製するためのTi原料としては、硫酸チタン、チタニアゾル、チタンスラリー、などを使用することができる。

【0021】

さらに、Si、Mg、Zrなどの第三金属成分の原料としては、各種、硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物などを用いることができる。

【0022】

本発明の触媒の製造法は通常触媒の製造に用いられる沈殿法、含浸法、混練法などいずれも使用できる。

【0023】

また、本発明における触媒は、そのまま粒状、ハニカム状などに成形して使用

することができる。成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法などを目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することもできる。

## 【0024】

本発明のフッ素化合物含有ガス処理方法は、他の処理方法に比べて低温でフッ素化合物を分解することができる。

## 【0025】

フッ素化合物含有ガスを処理する場合、分解して生成するHFなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が比較的低温であるため、腐食速度が遅く、装置のメンテナンスなどが不要となる。

## 【0026】

本発明のフッ素化合物含有ガス処理方法を実施する装置は、フッ素化合物を分解する触媒反応槽と分解生成ガス中の酸成分を中和除去する設備を備えるだけでよく、装置を小型化できる。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0028】

図1は、本発明の分解処理方法を半導体生産プロセスのプラズマCVD装置のクリーニング工程で用いる場合の実施例を示す。

## 【0029】

プラズマCVD装置は、半導体ウェハー表面に $\text{SiO}_2$ 膜を蒸着法で形成させる装置である。しかし、 $\text{SiO}_2$ 膜は装置内全体に付着してしまうので、不必要な箇所に付いた $\text{SiO}_2$ を除去する必要がある。この $\text{SiO}_2$ をクリーニングするために $\text{C}_2\text{F}_6$ が用いられる。 $\text{C}_2\text{F}_6$ を含むクリーニングガスは、CVDチャンバへ送られ、プラズマで励起して $\text{SiO}_2$ を除去する。その後、チャンバ内を $\text{N}_2$ で置換し、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 濃度を約3～5%に希釈して約15l/minでチャンバから排出している。

## 【0030】

この排出ガスに空気3を添加し $C_2F_6$ を希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気4を添加した反応ガス5を分解工程に送る。反応ガス中の $C_2F_6$ 濃度は約0.5%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度3000毎時（空間速度 $(h^{-1}) = \text{反応ガス流量}(ml/h) / \text{触媒量}(ml)$ ）の条件で $Al_2O_3$ 系触媒と700℃で接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよく、電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6にアルカリ水溶液がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス7が系外に放出される。 $C_2F_6$ の分解率は、反応ガス5と排ガス7をFID（Flame Ionization Detector の略称）ガスクロマトグラフ、TCD（Thermal Conductivity Detector の略称）ガスクロマトグラフを用いて分析し、入り口及び出口の物質収支により求める。

## 【0031】

以下、各種フッ素化合物分解触媒の活性を調べた結果について説明する。

## 【0032】

## 〔実施例1〕

純度99%以上の $C_2F_6$ ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を0.11ml/minで反応管上部へマイクロチューブポンプを用いて供給しガス化させた。反応ガス中の $C_2F_6$ 濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から700℃に加熱した触媒と空間速度3000毎時で接触させた。

## 【0033】

反応管は内径19mmのインコネル製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成ガスは水酸化ナトリウム溶液中にバブリングさせ、系外に放出した。 $C_2F_6$ の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、次式で求めた。

【0034】

【数1】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のフッ素化合物}}{\text{供給したフッ素化合物}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数1})$$

【0035】

以下に上記条件における試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0036】

触媒1 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

住友化学製粒状アルミナ (NKHD-24) を粉砕し、0.5-1mm 粒径に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0037】

触媒2 ;  $\text{TiO}_2$

堺化学製粒状チタニア (CS-200-24) を粉砕し、0.5-1mm 粒径に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0038】

触媒3 ;  $\text{ZrO}_2$

硝酸ジルコニル 200g を120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径のジルコニアに造粒し、試験に供した。

【0039】

触媒4 ;  $\text{SiO}_2$

Fuji Silysia製粒状シリカ (CARIACT-10) を粉砕し、0.5-1mm 粒径に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0040】

触媒5 ;  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$

堺化学製粒状チタニア (CS-200-24) を0.5mm 以下に粉碎した。この粉末100g に対し硝酸ジルコニル78.3g を加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm 粒径に造粒し、試験に供した。

【0041】

触媒6 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

住友化学製粒状アルミナ (NKHD-24) を0.5mm 以下の粒径に粉碎した。この粉末100g に対し、硝酸マグネシウム56.4g を加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0042】

触媒7 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

住友化学製粒状アルミナ (NKHD-24) を0.5mm 以下の粒径に粉碎した。この粉末100g に対し、メタチタン酸スラリの乾燥粉末56.4g を加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0043】

触媒8 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

住友化学製粒状アルミナ (NKHD-24) を0.5mm 以下の粒径に粉碎した。この粉末100g に対し、 $\text{SiO}_2$  ソルの乾燥粉末13.2g を加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0044】

上記触媒1～8の試験結果を図2に示す。

【0045】

[実施例2]

本実施例は、実施例1と同様の条件で、第三成分添加の効果を調べたものである。各触媒は以下のように調製した。

【0046】

触媒9； $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

住友化学製粒状アルミナ（NKHD-24）を粉碎し、0.5-1mm 粒径に篩い分けし、120℃で2時間乾燥した。これに、30%硫酸チタン溶液176gを含浸した。含浸後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0047】

触媒10； $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

住友化学製粒状アルミナ（NKHD-24）を粉碎し、0.5-1mm 粒径に篩い分けし、120℃で2時間乾燥した。これに、30%硫酸チタン溶液176gを含浸した。含浸後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成し、触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50gに、硝酸ジルコニル2水和物6.7gを90gの $\text{H}_2\text{O}$ に溶かした水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0048】

触媒11； $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50gに、パラタングステン酸アンモニウム6.5gを $\text{H}_2\text{O}$ に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0049】

触媒12； $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50gに、20

wt %シリカゾル7.5 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

触媒13 ;  $Al_2O_3-TiO_2-SnO_2$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、塩化すず2水和物5.6 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0050】

触媒14 ;  $Al_2O_3-TiO_2-CeO_2$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、硝酸セリウム6水和物10.9 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

触媒15 ;  $Al_2O_3-TiO_2-MnO_2$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、硝酸マンガン6水和物7.2 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0051】

触媒16 ;  $Al_2O_3-TiO_2-Bi_2O_3$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、硝酸ビスマス6水和物7.4 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0052】

触媒17 ;  $Al_2O_3-TiO_2-NiO$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、硝酸ニッケル6水和物7.3 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0053】

触媒18 ;  $Al_2O_3-TiO_2-BO_4$

触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A 50 gに、ほう酸アンモニウム8水和物12.0 gを $H_2O$ に溶かした90 gの水溶液を含浸した。

含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0054】

上記触媒9～18と、実施例1中の触媒1の活性を図3に示す。

【0055】

〔実施例3〕

本実施例は、アルミナ原料及びチタニア原料を変化させて各種触媒を調製し、実施例1と同様の方法で活性を調べた例である。

【0056】

触媒19； $Al_2O_3$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で2時間乾燥した。この乾燥粉末200gを300℃で0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700℃にあげ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{ kgf/cm}^2$ の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0057】

触媒20； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gと30%硫酸チタン溶液248.4gを純水約200gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{ kgf/cm}^2$ の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0058】

触媒21； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gと、30%チタニアゾル78.6gに純水を加えた約100gの水溶液を混練した。混練後、120℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、 $500\text{ kgf/cm}^2$ の圧力で圧縮



成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

上記の触媒19~21の活性を実施例1と同様の方法で調べた結果を図4に示す。

【0059】

〔実施例4〕

本実施例は、実施例3の触媒20中のAlとTiの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べた結果である。

【0060】

触媒22； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液48.8gを純水約150gを添加しながら混練した。混練後、250~300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0061】

触媒23； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液82.4gを純水約120gを添加しながら混練した。混練後、250~300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0062】

触媒24； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液174.4gを純水約70gを添加しながら混練した。混練後、250~300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧

縮成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0063】

触媒25； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末（PURAL SB）を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液392gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0064】

上記の触媒22～25の活性を実施例1と同様の方法で調べた結果を図5に示す。

【0065】

【実施例5】

本実施例は、触媒調製時に硫酸を添加した場合の例である。

【0066】

触媒26； $Al_2O_3-TiO_2$

CONDEA製ペーマイト粉末（PURAL SB）を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末150gに、石原産業製CS-N30%チタニアゾル溶液58.8gと、97%硫酸溶液44.8gを純水250mlで希釈した水溶液を添加し混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎，篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。試験条件は、空間速度を1000毎時とした以外は実施例1と同様である。試験の結果、反応温度650℃で $C_2F_6$ の分解率80%が得られた。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、 $C_2F_6$ 、 $NF_3$ などのフッ素含有ガスを効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例による処理プロセスを示す工程図である。

【図2】

各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

【図3】

各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

【図4】

各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

【図5】

各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

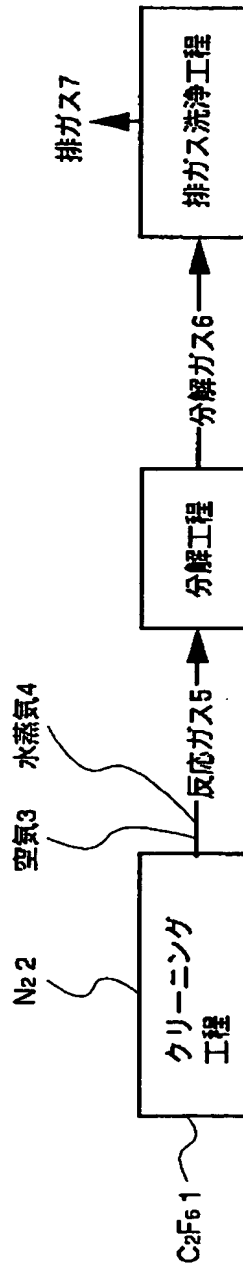
【符号の説明】

1… $C_2F_6$ 、2… $N_2$ 、3…空気、4…水蒸気、5…反応ガス、6…分解ガス、7…排ガス。

【書類名】 図面

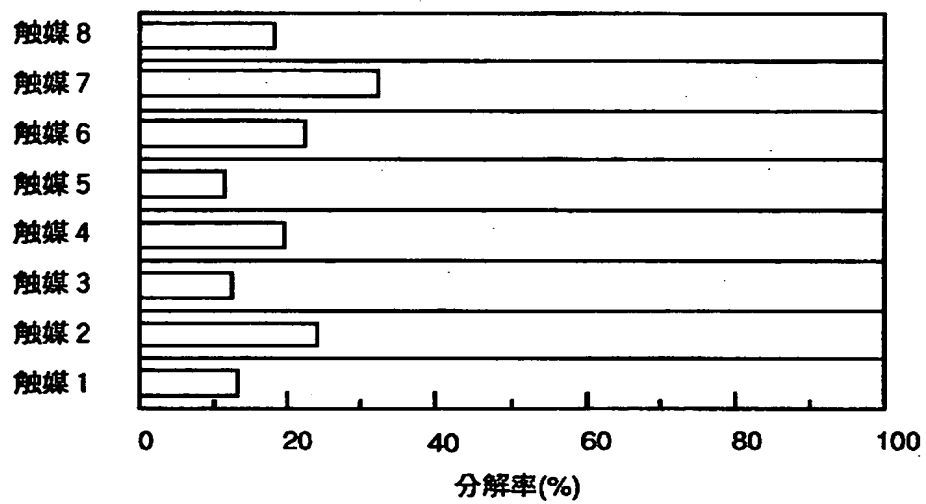
【図1】

図 1



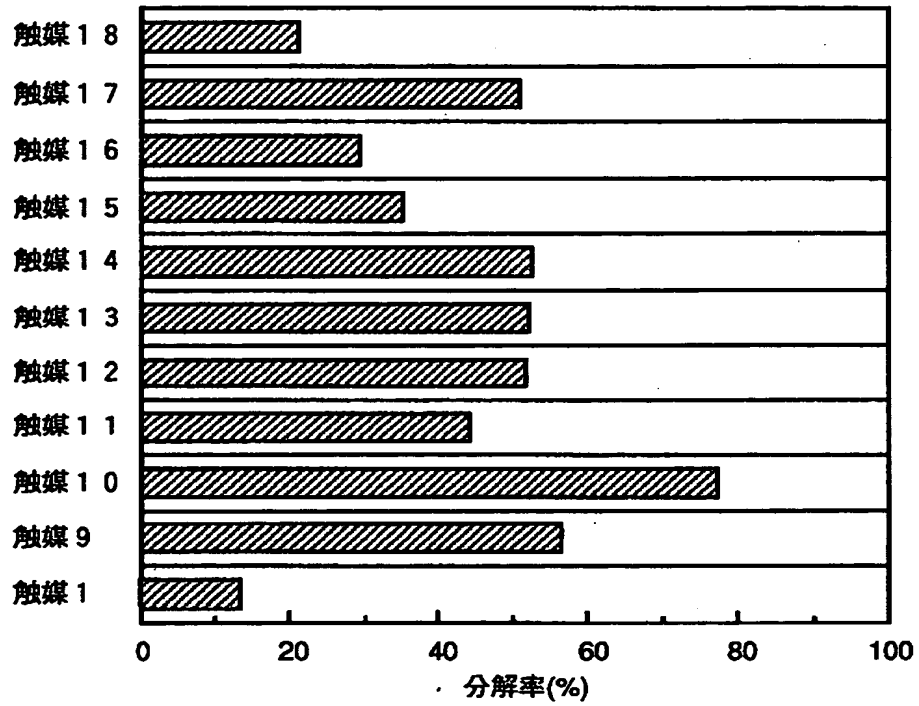
【図2】

図 2



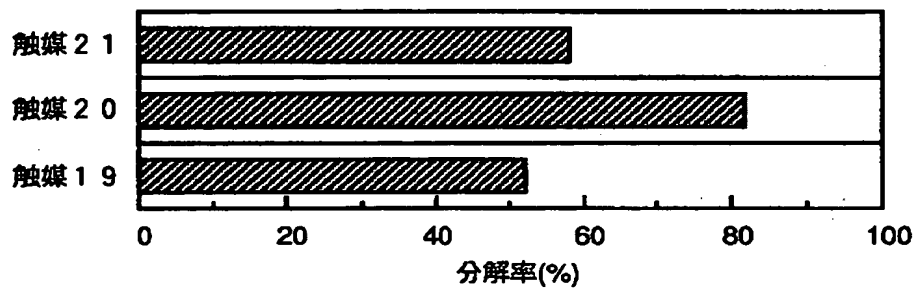
【図3】

図 3



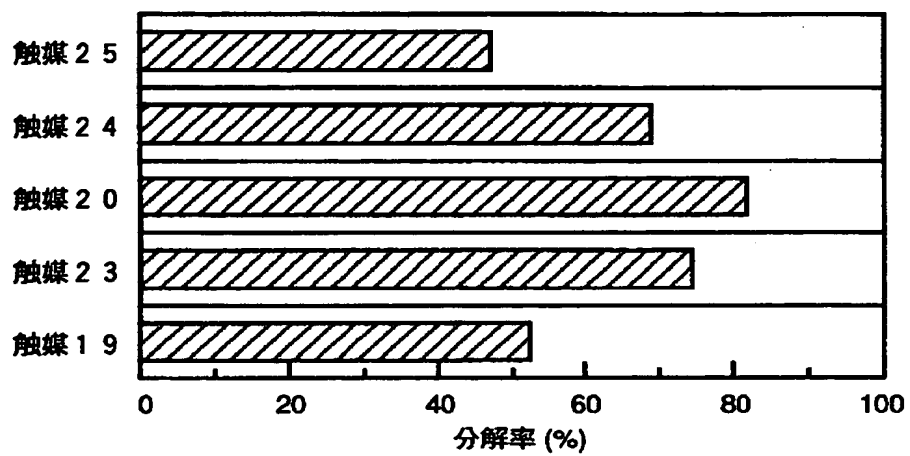
【図4】

図 4



【図5】

図 5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

$C_2F_6$ などのフッ素化合物含有ガスを効率良く分解する分解処理方法及び触媒を提供する。

【解決手段】

$C_2F_6$ のように炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を含む触媒と、約400～約800℃の温度で、有効量の水蒸気の存在下で接触させて、前記ガス流中のFをHFに転化する。

【効果】

フッ素化合物含有ガスを効率良く分解処理することができる。

【選択図】 図2



【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005108

【住所又は居所】

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

【氏名又は名称】

株式会社日立製作所

【代理人】

申請人

【識別番号】

100068504

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内1-5-1 株式会社日立製作所 知的所有権本部内

【氏名又は名称】

小川 勝男

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月31日        |
| [変更理由]   | 新規登録               |
| 住 所      | 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 |
| 氏 名      | 株式会社日立製作所          |